

## ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITION AND ITS CURED MATERIAL

**Patent number:** JP10182711  
**Publication date:** 1998-07-07  
**Inventor:** TANIGUCHI NOBUO; YOKOSHIMA MINORU  
**Applicant:** NIPPON KAYAKU CO LTD  
**Classification:**  
 - international: C08F2/50  
 - european:  
**Application number:** JP19960355875 19961225  
**Priority number(s):**

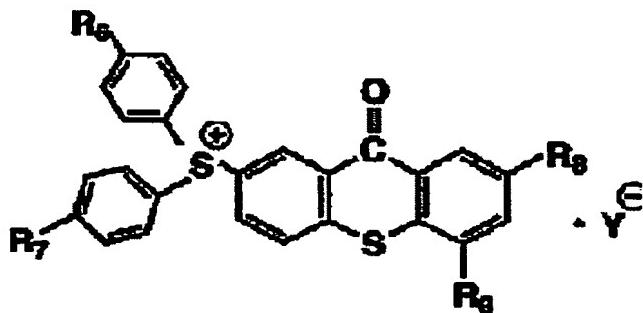
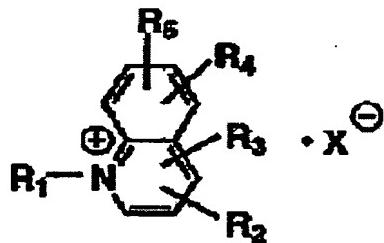
Also published as:

JP10182711 (JP)

### Abstract of JP10182711

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition excellent in curability even in the case of containing a pigment, comprising a quinolinium salt compound and a photocationic polymerization initiator in a composition containing a cationic polymerizable substance.

**SOLUTION:** This composition is obtained by compounding (A) a cationic polymerizable substance (bisphenol A) with (B) a quinolinium salt compound [a compound of formula I (R1 is a substituted alkyl; R2 to R5 are each H, etc.; X is SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, etc.), etc.] (e.g. N-benzyl-2-methylquinolinium hexafluoroantimonate), (C) a sulfonium salt of formula II (R6 and R7 are each H, etc.; R8 and R9 are each a halogen, etc.) having a thioxanthone structure, having >=100 maximum mol absorption coefficient in a range of 360-500nm wavelength as a photocationic polymerization initiator and (D) a pigment (carbon black, etc.) as an arbitrary component in the ratio of 34.7-99.7wt.% of the component A, 0.3-15wt.% of the total of the component B and the component C, in which 100 pts.wt. of the total of the component B and the component C is composed of 1-60 pts.wt. of the component B and 40-99 pts.wt. of the component C, and 0-70wt.% of the component D.




---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-182711

(43)公開日 平成10年(1998)7月7日

(51)Int.Cl.<sup>a</sup>

C 08 F 2/50

識別記号

F I

C 08 F 2/50

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-355875

(22)出願日 平成8年(1996)12月25日

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72)発明者 谷口 信雄

埼玉県浦和市井沼方263

(72)発明者 横島 実

茨城県取手市井野台4-6-32

(54)【発明の名称】 エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【課題】顔料系で特に硬化性に優れ、硬化物は、光沢に優れた新規なエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】カチオン重合性物質(A)とキノリニウム塩化合物(B)と光カチオン重合開始剤として波長360~500nmの波長領域における最大モル吸光係数が100以上であるスルホニウム塩(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】カチオン重合性物質(A)とキノリニウム塩化合物(B)と光カチオン重合開始剤として波長360～500nmの波長領域における最大モル吸光係数が100以上であるスルホニウム塩(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物。

【請求項2】スルホニウム塩(C)がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩であることを特徴とする請求項1のエネルギー線硬化性組成物。

【請求項3】顔料(D)を含有することを特徴とする請求項1または2のエネルギー線硬化性組成物。

【請求項4】請求項1ないし3の何れか一項に記載の組成物の硬化物。

【請求項5】請求項4に記載の組成物の硬化物の皮膜を有する物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関し、更に詳しくは、光照射又は光照射と熱により硬化するカチオン重合性組成物及びその硬化物に関する。特に顔料を含む組成物において、硬化性に優れたエネルギー線硬化性組成物及びその硬化物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】光照射によりエポキシ化合物などのカチオン重合性硬化物を硬化させる触媒及びその組成物の例は、特開昭50-151997号公報、特開昭50-158680号公報等に記載されている。加熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物が記載されているものとして、特開昭56-152833号公報、特開昭58-37003号公報、特開昭63-223002号公報、特開平2-178319号公報、特開平3-17119号公報などが知られている。また、光照射及び熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物を硬化させる触媒及びその組成物について、特開平2-196812号公報に記載されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記に述べたように、光照射又は光照射と熱によりエポキシ化合物などのカチオン重合性化合物は、種々検討されているが、顔料を含有してなる組成物に関する硬化性が不十分であり、改善の提案も十分ではない。又、光重合性組成物の使用分野が拡大するにつれて、市場の要求に対応するために、新規な組成物の提供は重要である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究の結果、カチオン重合性物質を含有する組成物において、キノリニウム塩化合物と光カチオン重合開始剤として波長360～500nmの波

長領域において最大モル吸光係数が100以上であるスルホニウム塩を含有させることにより、硬化性に優れ、特に顔料を含有する場合であっても硬化性に優れたエネルギー線硬化性組成物が得られることに成功し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、(1)カチオン重合性物質(A)とキノリニウム塩化合物(B)と光カチオン重合開始剤として波長360～500nmの波長領域における最大モル吸光係数が100以上であるスルホニウム塩(C)を含有することを特徴とするエネルギー線硬化性組成物、(2)スルホニウム塩(C)がチオキサントン構造を有するスルホニウム塩であることを特徴とする(1)のエネルギー線硬化性組成物、(3)顔料(D)を含有することを特徴とする(1)または(2)のエネルギー線硬化性組成物、(4)(1)ないし(3)の何れか一項に記載の組成物の硬化物、(5)(4)に記載の組成物の硬化物の皮膜を有する物品、に関する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の組成物において、好ましいカチオン重合性物質(A)の具体例としては、例えばエポキシ基を有する化合物、ビニル型化合物、スピロオルソカーボネット化合物等があげられる。エポキシ基を有する化合物としては、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール類とエピクロロヒドリンの反応物であるビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック等のノボラック樹脂とエピクロロヒドリンの反応物であるノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、フェニルグリジルエーテル、多価アルコール類のポリグリシルエーテル等のグリシルエーテル化合物、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキシド、2-[3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ]シクロヘキサンメタジオキサン、1,2-エポキシ-p-ビニルシクロヘキセン等の脂環式エポキシ化合物等を挙げることができる。

【0006】ビニル型化合物としては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン等のスチレン類；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；アリルビニルエーテル、1-オクタヒドロナフチルビニルエーテル等のアルケニルビニルエーテル類；エチニルビニルエーテル、1-メチル-2-プロペニルビニルエーテル等のアルキニルビニルエーテル類；フェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル等のアリールビニルエーテル類；ブタンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン

ジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のアルキルポリビニルエーテル類；1, 4-ベンゼンジメタノールジビニルエーテル、m-フェニレンビス(エチレングリコール)ジビニルエーテル等のアラルキルジビニルエーテル類；ハイドロキノンジビニルエーテル、レゾルシノールジビニルエーテル等のアリールジビニルエーテル類；ポリエステルポリビニルエーテル類；ポリウレタンビニルエーテル類等があげられる。

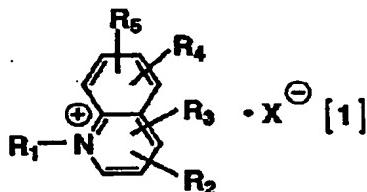
【0007】スピロオルソカーボネート化合物としては、例えば1, 5, 7, 11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、3, 9-ジベンジル-1, 5, 7-11-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等や1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、2-メチル-1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 4]ノナン、1, 4, 6-トリオキサスピロ[4, 5]デカン等のスピロオルソエステル化合物がある。

【0008】これらの成分(A)は単独若しくは2種以上を併用して用いても差し支えない。また、これらの成分(A)のうち特にエポキシ基を有する化合物が好んで使用される。

【0009】本発明で用いる成分(B)のキノリニウム塩化合物としては、例えば下記一般式〔1〕

【0010】

【化1】



【0011】(式中、R<sub>1</sub>は、芳香環で置換されているアルキル基又はアルケニル基を表し、R<sub>2</sub>～R<sub>5</sub>は、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基、水酸基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基、アルキルオキシカルボニル基又はアルキルカルボニル基を表す。また、Xは、SbF<sub>6</sub>、AsF<sub>6</sub>又はBF<sub>4</sub>を表す。)で示される化合物があげられる。

【0012】R<sub>1</sub>の芳香環で置換されているアルキル基としては、例えばベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-ニトロベンジル基、p-ブロモベンジル基、ビニルベンジル基、α-フェネチル基、ベンズヒドリル基、1-ナフチルメチル基等の芳香環で置換されているC1～C5のアルキル基、好ましくはフェニル基やナフチル基で置換されたC1～C2のアルキル基があげられ、アルケニル基としては、例えばシンナミル基、クロチル基等があげられる。

【0013】R<sub>2</sub>～R<sub>5</sub>におけるアルキル基としては、

- 例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、ブチル基等のC1～C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC1～C5のアルコキシ基があげられ、置換されていてもよいフェニル基としては、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、p-エトキシフェニル基、m-クロロフェニル基、m-ニトロフェニル基等があげられ、置換されていてもよいベンジル基としては、例えばベンジル基、p-メチルベンジル基、p-エチルベンジル基、p-メトキシベンジル基等のp-(C1～C5)アルキルもしくはp-(C1～C5)アルコキシベンジル基があげられ、アルキルオキシカルボニル基としては、例えばメチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基等のC1～C5アルキルオキシカルボニル基があげられ、アルキルカルボニル基としては、例えばメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等のC1～C5アルキルカルボニル基があげられる。
- 【0014】本発明で用いる成分(B)のキノリニウム塩化合物の具体例としては、例えば、N-ベンジル-2-メチルキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-ベンジル-3-ブロモキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-(4-メトキシベンジル)キノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-(2-ニトロベンジル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-(p-ブロモベンジル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-ビニルベンジルキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-(α-フェネチル)キノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-(α-フェネチル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-ベンズヒドリルキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-ベンズヒドリル-2-メチルキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-シンナミルキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-シンナミル-2-メチルキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-シンナミル-3-ブロモキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-クロチル-2-メチルキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-(1-ナフチルメチル)キノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-(1-ナフチルメチル)-2-メチルキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-(1-ナフチルメチル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルロアンチモネート、N-ベンジル-2-メチルキノリニウムヘキサフルロフォスフェート、N-(4-メトキシベンジル)キノリニウムヘキサフルロフォスフェート、N-シンナミル-2-メチルキノリニウムヘキサフルロフォスフェート、N-(1-ナフチルメチル)-3-ブロモキノリニウムヘキサフルロフォスフェート等を挙げることができる。これらのキノリニウム

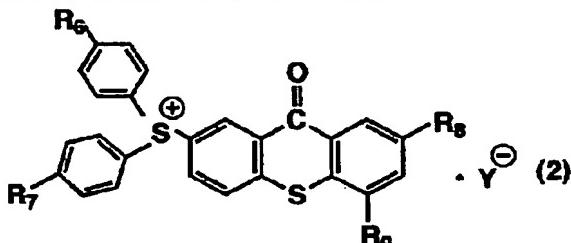
ム塩以外にも、例えば特開平6-271544号公報に記載されている化合物が例示される。

【0015】光カチオン重合開始剤(C)は、波長360~500nmの間の最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩である。その具体例としては、例えば、チオキサントン構造を有するスルホニウム塩、アンスラ\*

\* キノン構造を有するスルホニウム塩、アクリドン構造を有するスルホニウム塩等を挙げることができる。チオキサントン構造を有するスルホニウム塩は、例えば、下記の一般式(2)

【0016】

【化2】



【0017】(式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>は、それぞれ水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシアルキルオキシ基又はアルコキシ基を表し、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>は、それぞれハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を表し、YはSbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>又はB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、ブチル基等のC1~C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげら

※れ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等のC1~C5のアルコキシ基があげられ、ヒドロキシアルキルオキシ基としては、例えばヒドロキシメチルオキシ基、ヒドロキシエチル基等のC1~C5のヒドロキシアルキルオキシ基があげられる。その具体例を表1にあげる。

【0018】

【表1】

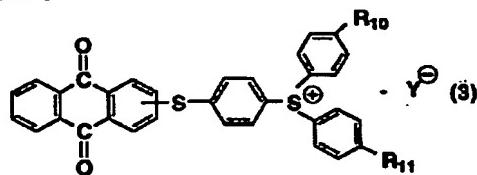
表1

化合物No.	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>	Y
1-1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PF <sub>6</sub>
1-2	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SbF <sub>6</sub>
1-3	-F	-F	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	SbF <sub>6</sub>
1-4	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PF <sub>6</sub>
1-5	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	PF <sub>6</sub>
1-6	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	SbF <sub>6</sub>
1-7	-F	-F	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	PF <sub>6</sub>
1-8	-F	-F	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	SbF <sub>6</sub>
1-9	-OCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	SbF <sub>6</sub>
1-10	-H	-H	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (iso)	-H	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
1-11	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-Cl	-H	PF <sub>6</sub>
1-12	-F	-F	-Cl	-H	PF <sub>6</sub>
1-13	-F	-F	-Cl	-H	SbF <sub>6</sub>

【0019】アンスラキノン構造を有するスルホニウム塩としては、例えば下記の一般式(3)

【0020】

【化3】



【0021】(式中、R<sub>10</sub>、R<sub>11</sub>は、それぞれ水素原

子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシアルキルオキシ基又はアルコキシ基を表し、XはSbF<sub>6</sub>、PF<sub>6</sub>またはB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、ブチル基等のC1~C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基等のC1~C5のアルコキシ基があげられる。その具体例を表2にあげる。

50 【0022】

〔表2〕

表2

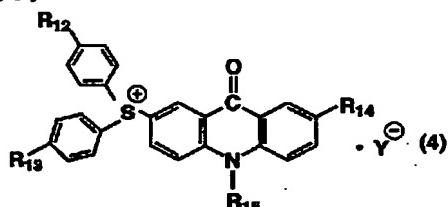
化合物No.	置換位置	R <sub>1,0</sub>	R <sub>1,1</sub>	Y
2-1	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	PF <sub>6</sub>
2-2	1	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	SbF <sub>6</sub>
2-3	1	-F	-F	SbF <sub>6</sub>
2-4	1	-H	-H	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
2-5	2	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (iso)	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (iso)	SbF <sub>6</sub>

注) 置換位置とはアンスラキノン骨格上の硫黄原子の結合位置のことである。

【0023】アクリドン構造を有す  
しては、例えば下記の一般式(4)

[0024]

〔化4〕



\*20

表 3

化合物No.	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>	R <sub>15</sub>	Y
3-1	-F	-F	-Cl	-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	SbF <sub>6</sub>
3-2	-F	-F	-Cl	-(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	PF <sub>6</sub>

【0027】これらのスルホニウム塩以外にも、例えば特開平8-165290号公報に記載されている化合物が例示される。

【0028】本発明で使用する上記の(C)成分としては、波長360～500nmの波長領域における最大モル吸光係数が100以上、好ましくは1000以上、特に好ましくは2000以上であるものがよい。波長360nm以上で吸収が無かったり、モル吸光係数が100以下の場合、硬化しなかったりあるいは硬化が遅く問題となる。

【0029】これらのスルホニウム塩のうち好ましいものとしては、例えば、No. 1-2、No. 1-6、No. 1-7、No. 1-8、No. 1-11、No. 1-12、No. 1-13等のチオキサントン構造を有するスルホニウム塩があげられる。

【0030】本発明では、任意成分として顔料(D)を使用する。顔料(D)の具体例としては、例えば、カーボンブラック、黄鉛、モリブデン、ベンガラ、二酸化チタン、酸化アルミニウムで被覆されたルチル型二酸化チタン等の無機顔料、シアニングリーン、シアニンブルー、ハンザイエロー、ベンジンイエロー、ブリリアントカーミン6B、レークレッドC、バーマネントレッドE5B等の有機顔料等を挙げることができる。

【0031】本発明の組成物の各成分（A）～（D）の使用割合は、（A）成分は、本発明の組成物中、3.4～7.9%重量%が好ましく、特に好ましくは4.9

10\*【0025】(式中、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ は、それぞれハロゲン原子又はアルキル基を、 $R_{11}$ はアルキル基を、Yは $SbF_5$ 又は $PF_5$ を表す。)で示される化合物が挙げられる。アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等のC1~C5のアルキル基があげられ、ハロゲン原子としては、例えばF、Cl、Br、I等があげられる。その具体例を表3にあげる。

[0026]

【表3】

7~99.7重量%である。(B)成分と(C)成分の総量は、本発明の組成物中、0.3~15重量%が好ましく、特に好ましくは1~10重量%である。(B)成分と(C)成分の総量を100重量部とした場合、

(B) 成分と (C) 成分の使用比率は、(B) 成分は 1  
30 ~60 重量部が好ましく、特に好ましくは 10~50 重  
量部であり、(C) 成分は、40~99 重量部が好まし  
く、特に好ましくは 50~90 重量部である。(D) 成  
分は、0~70 重量%が好ましく、特に好ましくは 10  
~60 重量%である。

【0032】本発明の組成物には、重合を損わない範囲で希釈のための溶剤や改質のための樹脂類（例えば、アクリルポリマー、ポリウレタンポリマー、ポリエステルエラストマー、ポリ塩化ビニルポリマー、アクリロニトリルゴム等）、また例えば電気特性を改良する目的で有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弹性をもたせるなどの目的でポリオールその他の可とう性ブレポリマーを混合することができ、更に、染料、充填剤、帯電防止剤、難燃剤、消泡剤、流動調整剤、光安定剤、カップリング剤、有機溶剤等を混合して用いることができる。

【0033】本発明のエネルギー線硬化性組成物は(A)～(D)成分を、更に必要に応じ他の成分を、混合、溶解、分散、混練により調製するか又は(A)、(C)及び(D)成分を、更に必要に応じ他の成分を、50まず混合、溶解、分散、混練後、(B)成分を混合、溶解する。

解し調製することができる。

【0034】本発明の硬化性組成物は、基材に膜厚が好ましくは1~100μm、より好ましくは2~50μmとなるように塗布後、紫外線等のエネルギー線を照射することにより0.1秒~数分後に指触乾燥状態あるいは触媒不溶性の状態に硬化することができる。基材としては、例えば金属、木材、紙、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品等があげられる。本発明の硬化性組成物の基材への塗布方法としては、例えばスクリーン印刷、乾式オフセット印刷等の印刷法、ロールコータ、スピンドルコータ、バーコータ等のコータを用いる方法等があげられる。適當なエネルギー線としては、高圧水銀灯、低圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、殺菌灯、レーザー光などから得られる200nm~500nmの波長を有するエネルギー線を使用するのが好ましい。エネルギー線への暴露は、エネルギー線の強度によるが、通常0.1秒~10秒程度で十分である。しかし、比較的厚い塗装物については、それ以上の時間をかけるのが好ましい。エネルギー線照射後0.1秒~数分後には重合により硬化するが、重合反応を促進するためには、エネルギー線照射時またはエネルギー線照射後加熱するのが好ましい。

【0035】本発明の組成物の具体的な用途としては、例えば食缶等の金属缶用のホワイトインキ、各種印刷インキ、塗料、レジストインキ、目止め剤、接着剤等が挙げられる。本発明の組成物の硬化皮膜を有する物品とし\*

\*では、例えば食缶用缶等の金属缶があげられる。

#### 【0036】

##### 【実施例】

###### 実施例1~3、比較例1~3

表4に示す配合組成(数値は重量部である。)に従ってエネルギー線硬化性組成物を配合し、三本ロールミルで混練した。これをアルミニウム板の上に10μの厚さにバーコーターで塗布し、メタルハライドランプ(80W/cm<sup>2</sup>)で8cmの距離から紫外線を200mJ/cm<sup>2</sup>照射し、次いで100°Cで5分間加熱し硬化させた。調製された組成物の硬化性、硬化塗膜の光沢について試験した。それらの結果を表4に示す。

#### 【0037】硬化性

紫外線照射後:硬化塗膜をメチルエチルケトンを染め込ませた脱脂綿でラビングして塗膜に変化がない回数を測定した。

加熱後 :硬化塗膜をメチルエチルケトンを染め込ませた脱脂綿でラビングして塗膜に変化がない回数を測定した。

20 光沢 :硬化塗膜の表面を目視判定した。

○・・・光沢がやや良好である。

△・・・ややくもりがある。

×・・・全く光沢がない。

#### 【0038】

##### 【表4】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
<b>(A) 成分</b>						
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-						
3, 4-エポキシシクロヘキサンカーポキ						
シレート	84	68	84	84	84	84
ビスフェノールAジグリシジルエーテル		20				
<b>(B) 成分</b>						
N-ベンジル-2-メチルキノリニウムヘ						
キサクロロアンチモネート	1			4		1
N-シンナミル-2-メチルキノリニウム						
ヘキサクロロアンチモネート		1	1			
<b>(C) 成分</b>						
化合物No.1-7	*4		3	3		4
化合物No.1-12	*5			3		
<b>(D) 成分</b>						
二酸化チタン(ルチル型)		100	100	100	100	100
その他						
UV I-6990 *1						6
ポリエステル樹脂 *2		10	6	10	10	10
界面活性剤(L-7604) *3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
<b>硬化性</b>						
紫外線照射後(ラビング回数)	40	30	40	0	20	5

11

## 加熱後（ラビング回数）

光沢

【0039】注) \*1: UV-6990: ユニオンカーバイド(株)製、光カチオン重合開始剤。プロピレンカーボネート50%希釈品、波長360nm以上での吸収なし。

\*2: ポリエステル樹脂: 東洋紡績社製「バイロン220」分子量2000~3000。

\*3: L-7604: 日本ユニカー社製、界面活性剤。

\*4: 化合物No.1-7: 光カチオン重合開始剤、波長384nmでモル吸光係数5000

\*5: 化合物No.1-12: 光カチオン重合開始剤、波長387nmでモル吸光係数4580

12

200 以上	200 以上	200 以上	200 以上	50 以上	200 以上
-----------	-----------	-----------	-----------	----------	-----------

○	○	○	○	○	×
---	---	---	---	---	---

【0040】表4の結果から明らかかなように、本発明の組成物は、顔料を含有する組成において、紫外線による硬化性、光沢等に優れている。

【0041】

【発明の効果】本発明のエネルギー線硬化性組成物は、潜在性熱カチオン重合性開始剤であるキノリニウム塩化合物(B)と波長360~500nmの波長領域における最大モル吸光係数が100以上のスルホニウム塩であるカチオン重合開始剤(C)を併用することにより、特に顔料系で硬化性、光沢等に優れ、優れた物性の硬化物を与える。